

0716234-1

На правах рукописи

Дияров Ильдар Ирикович

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ В ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКТОРАХ С
МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ.**

Специальность 05.17.08

"Процессы и аппараты химической технологии"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2000

ББК 33.361

ДС1

Работа выполнена в Казанском государственном
технологическом университете

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор Дьяконов Г. С.

Официальные оппоненты:

д. т. н., профессор Теляков Э. Ш.

к. т. н. Лебедев Н. А.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947982

Ведущая организация:

ГосНИИХП (г. Казань)

Защита диссертации состоится 7 июля 2000 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.02 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, аудитория А-330, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета

Автореферат разослан 6 июня 2000 г.

Ученый секретарь Совета

доктор технических наук, профессор

А. Г. Лаптев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время, особенно с увеличением в общем объеме нефтедобычи Республики Татарстан доли тяжелых нефтей, остро стоят проблемы их обезвоживания. Для термохимического разрушения водонефтяных эмульсий применяются реагенты-деэмульгаторы, в качестве которых широкое распространение получили неионогенные ПАВ на основе блоксополимеров оксидов этилена и пропилена. Для повышения производительности действующих установок для их синтеза, улучшения потребительских свойств производимых деэмульгаторов, а также снижения затрат на единицу продукции при их промышленном получении необходимо находить оптимальные режимы работы реакторов с учетом сложной совокупности всех физико-химических процессов, происходящих в аппарате. Отработка таких режимов опытным путем на промышленных установках требует значительных затрат ресурсов и времени. При современном уровне развития вычислительной техники эту задачу возможно решить на основе методов математического моделирования взаимосвязанных процессов переноса массы, импульса, энергии и химических превращений, которые имеют место в промышленных реакторах, при условии наличия достоверных экспериментальных данных по химической кинетике и фазовому равновесию в соответствующих системах. Комплексное решение этой задачи, сочетающее математическое моделирование, лабораторные и промышленные эксперименты, представляется актуальным.

Работа выполнялась в рамках государственной программы 003 «Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов», раздел «Общая и техническая химия» по теме «Исследование взаимосвязанных явлений переноса и химического превращения при проведении процессов полимеризации».

Цель работы состоит в расчете параметров ведения промышленного процесса оксипропилирования в реакторах действующей технологической схемы производства деэмульгаторов, обеспечивающих максимальную производительность при стабильном температурном режиме, гарантирующем качество конечной продукции.

В соответствии с поставленной целью в задачи исследований входило:

- Разработка математической модели процессов оксикалкилирования в газожидкостных реакторах с механическим перемешиванием, учитывающей взаимосвязь гидродинамических, тепло- массообменных процессов и химического превращения.
- Разработка лабораторной методики, конструирование лабораторной установки и проведение экспериментов по изучению химической кинетики процессов анионной полимеризации окиси пропилена при различных условиях.
- Экспериментальные исследования газожидкостного равновесия в системе гликоли - оксид пропилена.

- Расчет режимных параметров ведения промышленного процесса оксипропилирования и выработка рекомендаций по его интенсификации.

Научная новизна. Разработана математическая модель процесса оксипропилирования в промышленном газожидкостном реакторе с механическим перемешиванием, учитывающая сложную совокупность взаимосвязанных процессов переноса массы, импульса, энергии и химического превращения.

Разработана лабораторная методика и сконструирована лабораторная установка для изучения химической кинетики процессов оксисилкирования, определены энергия активации и значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для реакции оксипропилирования гликолей.

Изучено фазовое равновесие в системе гликоли - оксид пропилена при различных условиях. Определены константа фазового равновесия и ее температурная зависимость для этой системы.

Достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации обеспечивается использованием апробированных подходов к моделированию процессов и аппаратов химической технологии, воспроизводимостью полученных результатов лабораторных исследований, сопоставимостью результатов математического моделирования с промышленными данными и проверкой адекватности математической модели методом дисперсионного анализа.

Практическая значимость. Применение результатов проведенного математического моделирования позволило внести изменения в технологические параметры промышленного процесса получения деэмульгатора Реапон-4В на АО "Казаньоргсинтез", которые обеспечили устойчивость температурного режима в реакторах, стабилизацию качества получаемой продукции, существенно сократили энергозатраты и время проведения процесса, увеличили производительность установки. Оценочный экономический эффект, учитывающий только уменьшение энергозатрат, вследствие сокращения продолжительности операции синтеза полимера-040, составляет не менее 100 руб. на тонну продукта.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99" (Нижекамск, 1999);

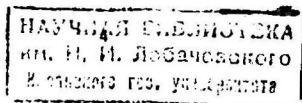
- 12-ой Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях" (Новгород Великий, 1999);

- 4-ой Всероссийской школе молодых ученых (Новгород Великий, 1999);

- Внутривузовских отчетных научно-технических конференциях в 1998-2000 гг.

Основное содержание работы изложено в 6 публикациях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 8 рисунков, 20 таблиц. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения.



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе изучено современное состояние и перспективы развития производства и применения дезэмульгаторов для подготовки нефти на промыслах. Приведены различные варианты аппаратного оформления промышленных процессов синтеза неионогенных дезэмульгаторов типа блоксополимеров окисей этилена и пропилена (полупериодические газожидкостные реакторы с механическим перемешиванием, непрерывные процессы в барботажных секционированных колоннах и трубчатых жидкофазных реакторах), обсуждены достоинства и недостатки каждого из них, рассмотрено состояние исследований, посвященных математическому моделированию и расчету таких реакторов. Изучены современные методики расчета гидродинамики потоков в аппаратах с мешалками, работы по моделированию тепло- и массообменных процессов в газожидкостных реакторах с механическим перемешиванием. Рассмотрены и теоретически обоснованы применяемые методы расчета гидродинамических характеристик перемешиваемых сред, процессов тепло- и массопереноса.

Во второй главе разработаны лабораторные методики и приведена схема лабораторной установки для изучения химической кинетики реакций анионной полимеризации окисей алкиленов (и других медленных газожидкостных реакций) и газожидкостного равновесия в системах, имеющих место в процессах окисалкирования. Определены энергия активации и значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для реакций анионной полимеризации окиси пропилена, получена температурная зависимость константы фазового равновесия для системы гликоли- оксид пропилена.

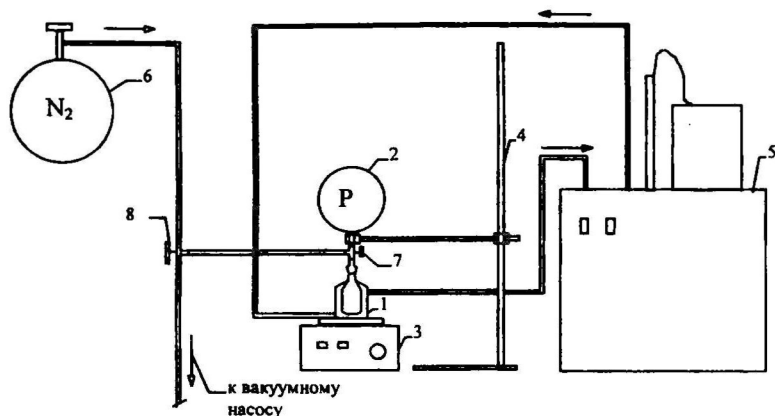
Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

Методика проведения эксперимента.

В реактор 1, представляющий собой стеклянный сосуд, объемом 60 мл с рубашкой для термостатирования, заливается 50 мл щелочного моноэтиленгликоля и 3 мл оксида пропилена, с целью исключения испарения оксида оба реагента предварительно охлаждаются в морозильной камере. С целью удаления из реакционной зоны воздуха (для исключения возможности образования взрывоопасной смеси паров оксида пропилена с кислородом) проводится вакуумирование с последующей продувкой азотом.

Затем включается насос термостата, теплоноситель, нагретый до требуемой температуры начинает циркулировать через рубашку реактора, за счет интенсивного перемешивания магнитной мешалкой реакционная смесь разогревается, оксид пропилена испаряется, что вызывает увеличение давления в системе, по мере вступления окиси в реакцию давление снижается, что фиксируется во времени по манометру. Обработкой экспериментальных данных определяется константа ско-

рости хим. реакции при данной температуре. Получена зависимость константы скорости химической реакции от температуры.



1- реакционный сосуд с рубашкой; 2- манометр; 3- магнитная мешалка; 4- штатив; 5- термостат; 6- камера с азотом; 7, 8- трехходовые краны.

Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения кинетики реакций оксисилирования манометрическим методом.

Константа скорости реакции первого порядка рассчитывается из уравнения:

$$\frac{dP}{d\tau} = k' P_0 \quad (1)$$

где P_0 - начальное давление в системе, кгс/см²;

P - давление в системе в момент времени τ , кгс/см²;

Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k' = k'_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (2)$$

где k'_0 - предэкспоненциальный множитель, с⁻¹;

Проведенные нами опыты показали, что кинетика реакции анионной полимеризации окиси пропилена удовлетворительно описывается следующим кинетическим уравнением:

$$r = k C_{оп} C_{кон} \quad (3)$$

где r - скорость химической реакции, моль/(м³*с);

k - константа скорости реакции второго порядка, м³/(моль*с);

$C_{оп}$, $C_{кон}$ - концентрации окиси пропилена и катализатора

соответственно, моль/м³.

Полученное значение энергии активации для реакции 2-го порядка $E=73730$ кДж/моль; предэкспоненциального множителя $k_0=187500$ м³/(моль*с).

Целью дальнейшего изучения являлось определение константы фазового равновесия для газожидкостной системы гликоли - окись пропилена и ее зависимости от температуры.

Исследования проводились на лабораторной установке, применявшейся ранее нами для изучения химической кинетики анионной полимеризации окиси пропилена и описанной выше.

Результаты опытов аппроксимированы выражением:

$$He = He_0 \cdot e^{\frac{-H}{RT}} \quad (4)$$

где He_0 - предэкспоненциальный множитель, (Па*м³)/моль;

H - теплота растворения газа, Дж/моль;

Полученное значение теплоты растворения окиси пропилена $H=15000$ Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $He_0=19000$ (Па*м³)/моль.

В третьей главе приведено краткое описание технологии получения реагента-деэмульгатора Реапон-4В на АО «Казаньоргсинтез», разработана математическая модель процесса в газожидкостном реакторе с механическим перемешиванием, учитывающая совокупность взаимосвязанных процессов гидродинамики, тепло- массопереноса и химического превращения. По полученной модели проведены расчеты оптимальных режимных параметров ведения технологического процесса, обеспечивающих максимальную производительность реактора, при условии соблюдения стабильного температурного режима в аппарате, гарантирующего качество получаемого продукта, и на их основе выработаны рекомендации по интенсификации промышленного процесса окиспропилирования.

Процесс промышленного получения деэмульгатора Реапон-4В на АО «Казаньоргсинтез» осуществляется полупериодическим способом последовательно в три стадии (рис. 2). На первой стадии происходит окиспропилирование стартового вещества- моноэтиленгликоля: 450 кг. моноэтиленгликоля, содержащего КОН в качестве катализатора загружается в реактор Р-55, объемом 3,2 м³, реактор разогревается до требуемой температуры паром через рубашку, затем нагревание прекращается и начинается подача оксида пропилена через кольцевой барботер. Оксид вступает в реакцию с выделением большого количества тепла, для отвода которого предусмотрен змеевик, охлаждаемый водой. Для интенсификации процессов тепло- массопереноса используется перемешивание с помощью трехлопастной мешалки. По мере вступления окиси пропилена в реакцию в аппарате происходит накопление полимера и увеличение уровня жидкости. При заполнении реактора процесс прекращается, полученный полимер-040 подается в реактор Р-62, где аналогично осуществляется вторая стадия окиспропилирования,

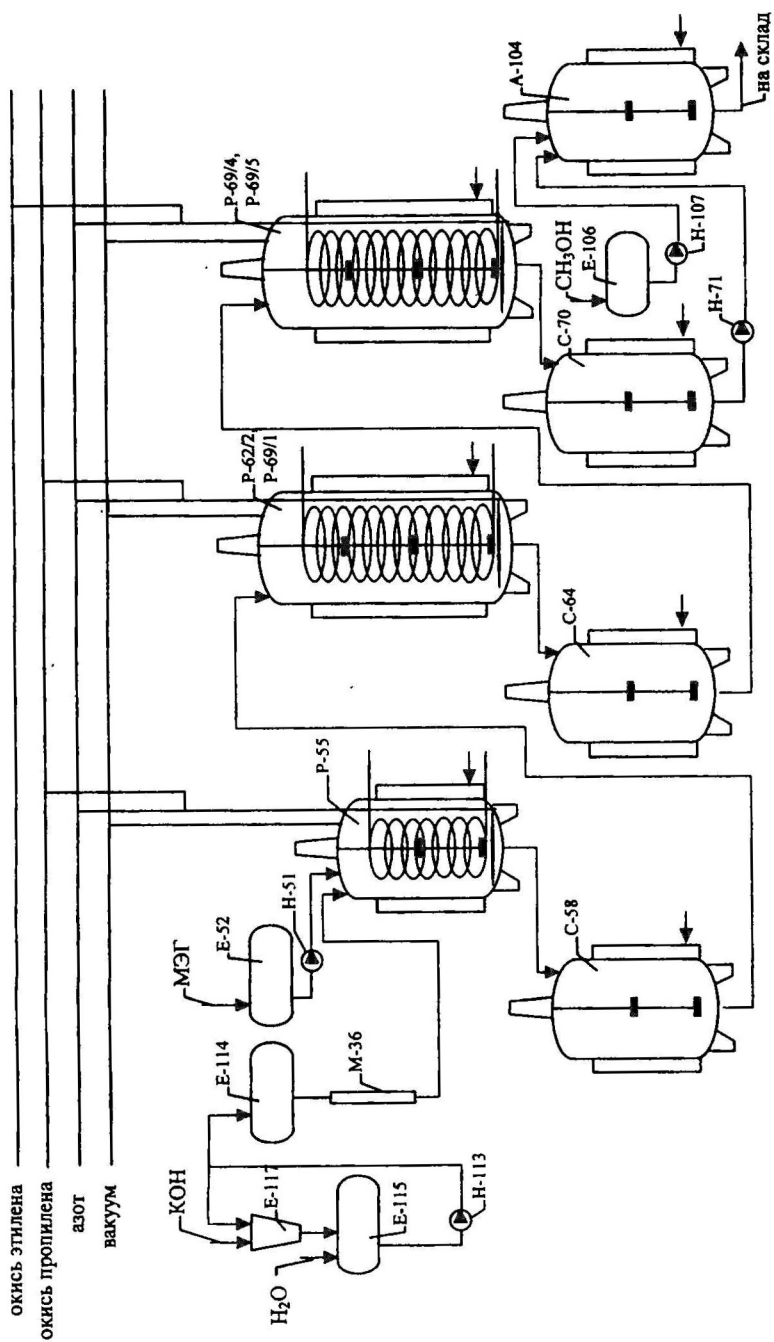


Рис. 2 Технологическая схема производства реагента-дезультатора Реапон-4В.

синтезированный на этой стадии полимер-300 затем подается в реактор Р-69 для оксигилирования и получения конечного продукта.

Математическая модель процесса оксипропилирования в промышленном реакторе содержит пять основных взаимосвязанных блоков (модулей): гидродинамика, химическая кинетика, фазовое равновесие, массопередача и теплопередача.

Гидродинамика.

Задачей гидродинамического расчета является: а) определение профиля распределения по радиусу аппарата окружной составляющей скорости, являющейся, как известно, наиболее значительной (по сравнению с осевой и радиальной составляющими) в аппаратах с механическим перемешиванием без отражательных перегородок и внутренних устройств, а также в случаях, когда внутренние устройства оказывают малое сопротивление вращательному движению жидкости (например, змеевики, навивка которых совпадает с направлением окружной составляющей скорости), следовательно, окружная составляющая скорости заключает в себе основную часть кинетической энергии потока; б) определение мощности, потребляемой на перемешивание жидкости в аппарате, в зависимости от времени.

Гидродинамический расчет аппарата с перемешивающим устройством целесообразно проводить по методике, разработанной проф. Брагинским Л. Н. с сотрудниками и кратко описанной в первой главе диссертации.

Математическое описание движения жидкости основывается на том, что при установившемся режиме должны выполняться условия равновесия всех приложенных к системе сил и моментов. При вращательном движении жидкости относительно оси аппарата условие равновесия моментов может быть выражено в форме равенства крутящего момента, приложенного к жидкости при движении лопастей мешалки, и момента сопротивления на стенках и днище аппарата. Уравнения для расчета крутящего момента и момента сопротивления корпуса аппарата, дополненные функцией, характеризующей изменение скорости по радиусу аппарата, отражают взаимодействие потока с мешалкой и корпусом аппарата и могут служить основой при расчете профиля скорости. Система уравнений, описывающих распределение окружной скорости по радиусу записана на основе модели "комбинированного вихря".

Критерий Рейнольдса для перемешиваемой среды определяется как:

$$Re_c(\tau) = \frac{\rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \cdot n_{mixer} \cdot d_{mixer}^2}{\mu_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))} \quad (5)$$

Свойства полимера, такие как вязкость и плотность записаны в виде функции от температуры в реакторе и молекулярной массы полимера.

Система уравнений для определения параметров распределения окружной скорости имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{отн} = \frac{R_{ap}}{r_0} \\ \bar{r} = \frac{r}{r_0} \\ \varpi_0 = 2\pi n_{mixer} \\ \bar{w}(\bar{r}, \tau) = \bar{r}(\varphi_1(\tau)\bar{r}^3 + \varphi_2(\tau)\bar{r}^2 + 1) \rightarrow \text{if}(0 \leq \bar{r} \leq 1) \\ \bar{w}(\bar{r}, \tau) = \frac{(1 + \varphi_1(\tau) + \varphi_2(\tau))}{\bar{r}} \rightarrow \text{if}(1 < \bar{r} \leq R_{отн}) \\ \varphi_2(\tau) = -0,5 - 1,25\varphi_1(\tau) \\ M_{rot}(\tau) = (\zeta_{mixer1}(\tau) + \zeta_{mixer2}(\tau))\rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \cdot \\ \cdot \frac{\varpi_0^2 r_0^5}{2} \int_{\bar{r}_m}^1 (\bar{r} - \bar{w}(\bar{r}, \tau)) \bar{r} d\bar{r} \\ c_f(\tau) = 0,095 Re_c(\tau)^{-0,25} \\ \gamma(\tau) = \frac{4h(\tau)}{R_{ap}} + 1 \\ M_{corp}(\tau) = \frac{\pi}{4} \gamma(\tau) c_f(\tau) \rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \varpi_0^2 r_0^5 R_{отн}^3 \bar{w}(\tau)_{mean}^2 \\ M_{rot}(\tau) = M_{corp}(\tau) \end{array} \right. \quad (6)$$

Затраты мощности на перемешивание жидкости в аппарате, в зависимости от времени, рассчитываются по уравнению:

$$N_{mix}(\tau) = \varpi_0 M_{rot}(\tau) \quad (7)$$

Определенное в результате гидродинамического расчета значение мощности, затрачиваемой на перемешивание, позволяет рассчитать диссипацию механической энергии в единице массы (объема) перемешиваемой среды, которая является интегральной гидродинамической характеристикой потока жидкости в аппарате с механическим перемешиванием, входящей в уравнения для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи со стороны перемешиваемой среды.

Химическая кинетика

Константа скорости химической реакции определяется по уравнению Аррениуса (2).

Из уравнения скорости химической реакции определяется концентрация окиси пропилена в жидкой фазе, в зависимости от времени:

$$C_{po}(\tau) = \frac{\frac{d}{d\tau} q_{po}(\tau)}{k(\tau) \cdot C_{кон}(\tau)} \quad (8)$$

Фазовое равновесие.

Температурная зависимость константы фазового равновесия аппроксимируется выражением, аналогичным уравнению Аррениуса для константы скорости химической реакции (4)

Равновесная концентрация окиси пропилена определяется по уравнению:

$$C_{po}^*(\tau) = \frac{P_{po}(\tau)}{He(\tau)} \quad (9)$$

Массопередача.

Для плохо растворимых газов основное сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе, а влиянием диффузионного сопротивления со стороны газовой фазы можно пренебречь и считать, что на границе раздела газ-жидкость устанавливается фазовое равновесие.

Тогда значение объемного коэффициента массоотдачи со стороны жидкой фазы в промышленном реакторе можно определить из выражения:

$$\beta_v(\tau) = \frac{\frac{d}{d\tau} q_{po}(\tau)}{(C_{po}^*(\tau) - C_{po}(\tau))} \quad (10)$$

В главе первой диссертации приведена форма зависимости для расчета объемного коэффициента массоотдачи со стороны жидкой фазы в аппаратах с механическим перемешиванием, полученная проф. Соломахой Г. П. с сотрудниками на основе обработки значительного числа экспериментальных данных как самих авторов, так и имеющихся в литературе. Эта зависимость имеет вид:

$$\beta_v = A \cdot \left(\frac{N_{mix}}{V} \right)^{0,44} \varphi^{0,67} D_c^{0,5} \mu^{-0,15} \quad (11)$$

где A - коэффициент пропорциональности;

N_{mix} - мощность на перемешивание газожидкостной смеси, Вт;

V - объем жидкости, м³;

φ - газосодержание;

D_c - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с;

μ - вязкость среды, Па*с.

Несомненный интерес представляет возможность проверить применимость данной формулы для нашего случая на основе экспериментальных данных непосредственного промышленного процесса и определить значение коэффициента пропорциональности A .

Газосодержание реакционной смеси можно определить по формуле, предложенной проф. Соломахой Г. П.:

$$\varphi(\tau) = 0,33 \cdot \left(\frac{w_{po}(\tau)}{0,265} \right)^{0,55} \cdot \left(\frac{N_{mix}(\tau) \cdot 10^{-3}}{V_{pol}(\tau)} \right)^{0,17} \cdot \left(\frac{w_{po}(\tau)}{0,265} \right)^{-0,3} \quad (12)$$

$$w_{po}(\tau) = \frac{\frac{d}{dx} q(\tau)}{\pi \cdot (2 \cdot R_{ap})^2} \quad (13)$$

Коэффициент молекулярной диффузии оксида пропилена в жидкую фазу может быть рассчитан по методу Уилке-Ченга:

$$D(\tau) = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \left(\frac{M_{pol}(\tau)^{0,5} \cdot T(\tau)}{\mu_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \cdot 10^3 \cdot V_{molpo}^{0,6}} \right) \quad (14)$$

Теплопередача

Реакция анионной полимеризации окиси пропилена является сильно экзотермичной, следовательно, тепло, выделяющееся в ходе процесса необходимо отводить из зоны реакции для поддержания температурного режима. Для этого в промышленном аппарате предусмотрен змеевик, охлаждаемый водой. Задачей расчета является определение тепловой нагрузки и теплосъемной способности змеевика в каждый момент времени, сравнением этих величин можно предсказать характер изменения температурного режима в реакторе, возможность неконтролируемого роста температуры за регламентные показатели при существенном превышении тепловой нагрузки процесса над возможностями змеевика по теплоотводу.

Тепловая нагрузка процесса определяется из уравнения теплового баланса:

$$Q(\tau) = \left(- \frac{d}{d\tau} H_{pol}(\tau) \right) + \left(\frac{d}{d\tau} H_r(\tau) \right) + \left(\frac{d}{d\tau} H_{lpo}(\tau) \right) + \left(- \frac{d}{d\tau} H_{vpo}(\tau) \right) \quad (15)$$

Критерий Прандтля для полимера:

$$Pr_{pol}(\tau) = \frac{c_{ppol}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \cdot \mu_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))}{\lambda_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))} \quad (16)$$

Теплоемкость и теплопроводность полимера зависят от его молекулярной массы и температуры в реакторе и представлены в виде функций от этих параметров.

Коэффициент теплоотдачи со стороны перемешиваемой среды определяется выражением:

$$\alpha_{pol}(\tau) = 0,267 \cdot (\rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))) \cdot c_{p_{pol}}(t(\tau), M_{pol}(\tau)) \cdot \frac{\left(\varepsilon_0(\tau) \cdot \frac{\mu_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))}{\rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))} \right)^{0,25}}{Pr_{pol}(\tau)^{0,75}} \quad (17)$$

$$\varepsilon_0(\tau) = \frac{N_{mix}(\tau)}{m_{pol}(x)} \quad (18)$$

Коэффициент теплоотдачи со стороны охлаждающей воды в змеевике и термическое сопротивление стенки трубы змеевика с учетом отложений рассчитываются по традиционным методикам.

Коэффициент теплопередачи:

$$K_h(\tau) = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{pol}(\tau)} + R_{shell} + \frac{1}{\alpha_w}} \quad (19)$$

Поскольку по ходу процесса уровень жидкости в аппарате увеличивается, то, соответственно, увеличивается и рабочая поверхность теплообмена змеевика и в каждый конкретный момент времени составляет:

$$F_{sp}(\tau) = F_{sp}^0 \cdot \frac{h(\tau) - h_{sap}}{h_{sp}} \quad (20)$$

Теплосъемная способность змеевика определяется численным решением системы уравнений:

$$\begin{cases} Q_{sp}(\tau) = K_h(\tau) \cdot F_{sp}(\tau) \cdot \frac{(T_{wout}(\tau) - T_{win})}{\ln \left(\frac{T(\tau) - T_{win}}{T(\tau) - T_{wout}(\tau)} \right)} \\ T_{wout}(\tau) = T_{win} + \frac{Q_{sp}(\tau)}{L_w \cdot \rho_w \cdot c_{pw}} \end{cases} \quad (21)$$

С помощью составленной математической модели реактора оксипропилирования нами было проведено компьютерное моделирование. В качестве исходных данных взяты непосредственно показания приборов КИПиА реактора Р-55 при проведении промышленного процесса получения полимера-040 в феврале 2000 года.

По результатам расчетов можно сделать следующие заключения:

1) Затраты мощности на перемешивание возрастают по мере увеличения объема перемешиваемой среды (рис. 3). При этом наиболее интенсивное увели-

чение потребляемой энергии происходит в первые 12 мин, затем рост замедляется и становится равномерным. Это связано с тем, что процесс начинается при неполном покрытии лопастей нижней мешалки жидкостью (чуть более $2/3$), а на 12-ой минуте уровень жидкости в аппарате составляет 0,451 м, и, следовательно, с этого времени мешалка становится погруженной в жидкость полностью, и далее ее сопротивление становится постоянным и увеличение затрат мощности на перемешивание происходит лишь за счет роста объема перемешиваемой среды.

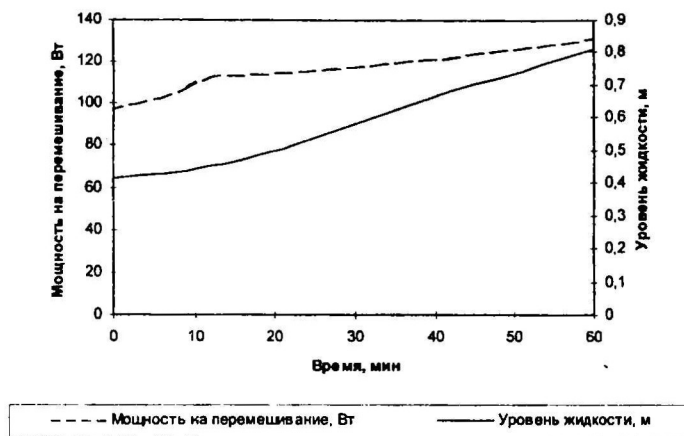


Рис. 3. Затраты мощности на перемешивание и уровень жидкости в аппарате.

2) Поскольку интенсивность подачи окиси пропилена мала, то и газосодержание реакционной массы очень незначительно, не превышает $3,5 \cdot 10^{-5}$, следовательно, влиянием газосодержания на затраты мощности на перемешивание можно пренебречь.

3) На основе моделирования определено, что коэффициент пропорциональности в уравнении расчета объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе (11) составляет $A = 3 \cdot 10^4$.

Значения объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, рассчитанные по уравнению (11), в определенные моменты времени и соответствующие экспериментальные значения приведены на рис.4.

Для доказательства адекватности математической модели реальному объекту нами был проведен однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) с помощью пакета статистического анализа электронной таблицы Microsoft EXCEL.7.0. Доказано, что значения объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, рассчитанные по уравнению (11) совпадают с экспериментальными, расхождения

носят случайный характер, и математическая модель адекватна реальному объекту.

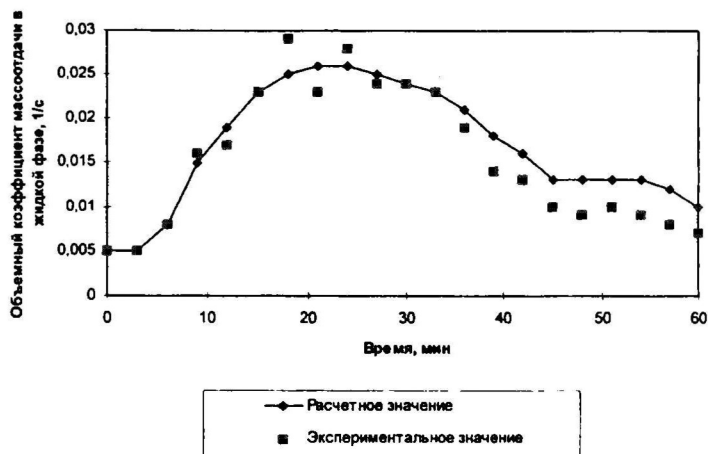


Рис. 4 . Расчетные и экспериментальные значения объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе.

Данный промышленный процесс лимитируется теплопередачей и поэтому проблема отвода тепла в реакторах с целью поддержания температурного режима является актуальной, особенно в начале процесса, когда уровень жидкости в аппарате незначителен и работает лишь малая часть общей теплообменной поверхности змеевика. Поскольку интенсивность подачи окиси пропилена во времени не регламентирована, то существует вероятность завышения интенсивности подачи оксида относительно возможностей змеевика по теплосъему, происходит неконтролируемый рост температуры в реакторе за регламентные показатели, что приводит к протеканию нежелательных реакций обрыва и передачи цепи, расширению молекулярно-массового распределения получаемого продукта и соответственному ухудшению его качества.

Сопоставление рассчитанных значений тепловой нагрузки процесса и теплосъемной способности змеевика в каждый момент времени позволяет определить кривую оптимальной интенсивности подачи оксида пропилена в реактор во времени, то есть обеспечивающей максимальную производительность реактора при условии поддержания температурного режима, гарантирующего получение качественного продукта.

Такая задача была нами решена.

На графиках рис. 5-6 приведена рассчитанная нами кривая оптимальной интенсивности подачи оксида пропилена во времени и соответствующий ей темпе-

ратурный профиль. Для сравнения на тех же графиках приведена кривая интенсивности подачи оксида пропилена для конкретного промышленного процесса оксипропилирования в реакторе Р-55 в ноябре 1999 года, где было допущено завышение температуры относительно регламентного значения.

График на рис. 7 иллюстрирует возможность сокращения времени проведения процесса за счет оптимизации скорости подачи окиси пропилена, что приводит к сокращению энергозатрат и увеличению производительности реактора.

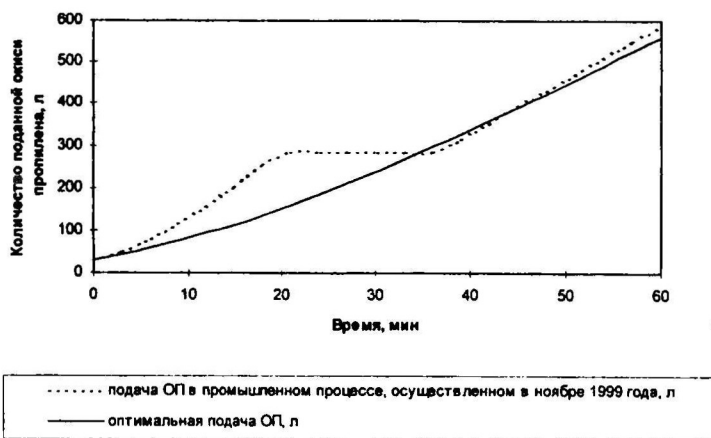


Рис. 5. Интенсивность подачи окиси пропилена во времени.

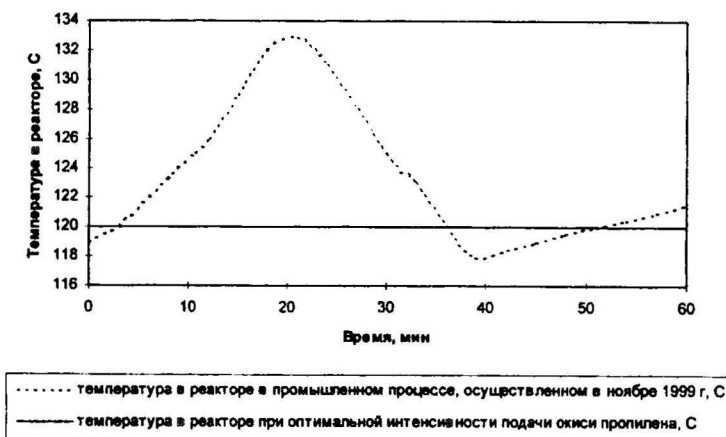


Рис. 6. Температура в реакторе оксипропилирования.

По производственным данным мы рассчитали экономический эффект от оптимизации интенсивности подачи окиси пропилена во времени, учитывающий

только снижение энергозатрат за счет сокращения времени протекания процесса. Он составляет не менее 100 руб/т в ценах на май 2000 года. Однако, с учетом улучшения качества продукции и увеличения производительности установки, реальный экономический эффект более существенный.

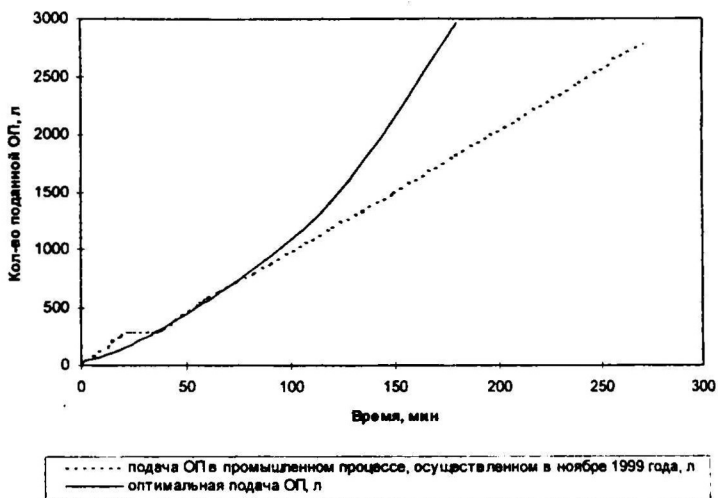


Рис. 7. Продолжительность процесса оксипропилирования.

Приложение составляет акт об использовании результатов исследований, проведенных в диссертационной работе, в промышленном производстве.

ВЫВОДЫ.

1. Разработана математическая модель процесса оксипропилирования в промышленном реакторе. С помощью составленной математической модели реактора оксипропилирования проведено компьютерное моделирование. В качестве исходных данных взяты непосредственно показания приборов КИПиА реактора Р-55, объемом $3,2 \text{ м}^3$, при проведении промышленного процесса получения полимера-040 в феврале 2000 года.

2. Разработана лабораторная методика и сконструирована лабораторная установка для изучения химической кинетики медленных газожидкостных реакций, в частности, процессов оксиалкилирования, определены энергия активации и значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для реакции оксипропилирования гликолей.

3. Разработана лабораторная методика исследования равновесия в газожидкостных системах, имеющих место при производстве деэмульгаторов. Определе-

ны константа фазового равновесия и ее температурная зависимость для системы гликоли- оксид пропилена.

4. Методом математического моделирования определены эмпирические коэффициенты в уравнении для расчета объемного коэффициента массоотдачи в жидкой фазе. Рассчитанные по полученному уравнению значения сопоставлены с экспериментальными. Методами дисперсионного анализа доказана адекватность математической модели реальному объекту.

5. С помощью составленной математической модели определена кривая оптимальной интенсивности подачи окиси пропилена от времени. Регламентированная на ее основе интенсивность подачи окиси в реактор в каждый момент времени позволила: а) стабилизировать температурный режим в аппарате, что уменьшает вероятность протекания нежелательных реакций обрыва и передачи цепи, расширяющих молекулярно-массовое распределение продуктов и ухудшающих, тем самым, их качество; б) сократить время проведения процесса и, соответственно, снизить связанные с этим энергетические затраты, а также увеличить производительность установки.

Условные обозначения:

τ - время, с; E - энергия активации реакции, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); T - температура, К; $Re_c(\tau)$ - критерий Рейнольдса для перемешиваемой среды; d_{mixer} - диаметр мешалки, м; $t(\tau)$ - температура в реакторе, °С; $M_{pol}(\tau)$ - молекулярная масса полимера, г/моль; $\rho_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))$ - плотность полимера, кг/м³; n_{mixer} - число оборотов мешалки, об/с; $\mu_{pol}(t(\tau), M_{pol}(\tau))$ - вязкость полимера, Па*с; r_0 - радиус мешалки, м; $\varphi_1(\tau), \varphi_2(\tau)$ - параметры распределения окружной скорости; $M_{rot}(\tau)$ - крутящий момент, Н*м; $\zeta_{mixer1}(\tau), \zeta_{mixer2}(\tau)$ - коэффициенты сопротивления верхней и нижней мешалок соответственно; $h(\tau)$ - высота уровня жидкости в аппарате, м; $M_{corp}(\tau)$ - момент сопротивления корпуса аппарата, Н*м; $N_{mix}(\tau)$ - затраты мощности на перемешивание жидкости, Вт; $k(\tau)$ - константа скорости химической реакции, м³/(с*моль); $C_{po}(\tau)$ - концентрация окиси пропилена в жидкой фазе, моль/м³; $q_{po}(\tau)$ - количество прореагировавшей окиси пропилена в единице объема реакционной массы, моль/м³; $C_{кон}(\tau)$ - концентрация катализатора в реакционной массе, моль/м³; $He(\tau)$ - константа фазового равновесия, (Па*м³)/моль; $C_{po}^*(\tau)$ - равновесная концентрация окиси пропилена, моль/м³; $P_{po}(\tau)$ - парциальное давление паров окиси пропилена, Па; $\beta_v(\tau)$ - экспериментальное значение объемного коэффициента массоотдачи окиси пропилена в жидкой фазе, л/с; $w_{po}(\tau)$ - приведенная скорость паров окиси пропилена в аппарате, м/с; $q(\tau)$ -

суммарный расход окиси пропилена, м^3 ; $\varphi(\tau)$ - газосодержание реакционной массы; $V_{\text{pol}}(\tau)$ - объем жидкости в аппарате, м^3 ; $D(\tau)$ - коэффициент молекулярной диффузии окиси пропилена в жидкую фазу, $\text{м}^2/\text{с}$; V_{molpo} - мольный объем оксида пропилена при нормальной температуре кипения (рассчитанный по методу Ле Ба), $\text{см}^3/\text{моль}$; $Q(\tau)$ - тепловая нагрузка процесса, Вт; $H_{\text{pol}}(\tau)$ - теплосодержание полимера, Дж; $H_r(\tau)$ - тепло, выделяющееся в результате химической реакции, Дж; $H_{\text{ipo}}(\tau)$ - теплосодержание поступающей в реактор жидкой окиси пропилена, Дж; $H_{\text{vpo}}(\tau)$ - теплосодержание паров окиси пропилена в реакторе, Дж; $Pr_{\text{pol}}(\tau)$ - критерий Прандтля для перемешиваемой жидкости; $c_{\text{rpol}}(t(\tau), M_{\text{pol}}(\tau))$ - теплоемкость полимера, Дж/(кг*К); $\lambda_{\text{pol}}(t(\tau), M_{\text{pol}}(\tau))$ - теплопроводность полимера, Вт/(м*К); $\alpha_{\text{pol}}(\tau)$ - коэффициент теплоотдачи от перемешиваемой среды к поверхности теплообмена, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$); $\epsilon_0(\tau)$ - диссипация энергии, затрачиваемой на перемешивание, в единице реакционной массы, Вт/кг; $m_{\text{pol}}(\tau)$ - масса полимера, кг; α_w - коэффициент теплоотдачи от охлаждающей воды к поверхности теплообмена, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$); R_{shell} - термическое сопротивление стенки трубы змеевика с учетом отложений, ($\text{м}^2 \cdot \text{К}$)/Вт; $K(\tau)$ - коэффициент теплопередачи, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$); $F_{\text{sp}}(\tau)$ - текущее значение теплообменной поверхности змеевика, м; $F_{\text{sp}}^{\text{с}}(\tau)$ - общая теплообменная поверхность змеевика, м; h_{sap} - высота сферической части днища аппарата, м; h_{sp} - общая высота змеевика, м; $Q_{\text{sp}}(\tau)$ - теплосъемная способность змеевика, Вт; T_{win} - температура охлаждающей воды на входе в змеевик, К; $T_{\text{wout}}(\tau)$ - температура охлаждающей воды на выходе из змеевика, К; L_w - расход охлаждающей воды через змеевик, $\text{м}^3/\text{с}$.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Пути интенсификации массообменных процессов при производстве деэмульгаторов. Дияров И. И., Тахавутдинов Р. Г., Дьяконов С. Г. Тематический сборник научных трудов Вестника КГТУ "Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии", Казань, 1998 г, с 82-86.
2. Изучение кинетики реакции оксипропилирования гликолей. Дияров И. И., Дьяконов Г. С., Тахавутдинов Р. Г., Хамидуллин. Р. Ф. Тезисы докладов V международного конф. по интенсификации нефтехим. процессов "Нефтехимия-99" Нижнекамск, 1999, т. 2., с. 45.
3. Влияние полигликолей в составе деэмульгаторов на их поверхностные свойства. Дияров И. И., Хамидуллин. Р. Ф., Дияров И. Н., Тезисы докладов V ме-

ждународ. конф. по интенсификации нефтехим. процессов "Нефтехимия-99" Нижнекамск, 1999., т.2, с. 60.

4. Исследование реактора синтеза дезмульгаторов на основе окисей этилена и пропилена. Тахавутдинов Р. Г., Дияров И. И., Дьяконов Г. С. Тезисы докладов V международ. конф. по интенсификации нефтехим. процессов "Нефтехимия-99" Нижнекамск, 1999., т.2, с. 188.

5. Физическое моделирование гидродинамических процессов в реакторах с мешалкой. Дияров И. И., Дьяконов Г. С., Тахавутдинов Р. Г., Хамидуллин Р. Ф. Сборник трудов 12 Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-12", Великий Новгород, 1999, т. 4. с. 90-91.

6. Математическое моделирование процесса перемешивания в полимеризаторах. Дияров И. И., Дьяконов Г. С., Тахавутдинов Р. Г., Хамидуллин Р. Ф. Сборник трудов 12 Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-12", Великий Новгород 1999, т. 2. с. 80-81.

Лицензия № 189 от 28.05.97 г.

Сдано в набор 5.06.2000. Подписано к печати 6.06.2000.

Печать RISO. Бумага офсет № 1. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ 67

Издательство "Мастер Лайн", г. Казань, ул. Б. Красная, 55, ком. 003

Отпечатано на полиграфическом участке издательства